

## 富士フイルム・機能性材料化学賞

辻 勇人氏 (神奈川大学理学部化学科・教授)

Hayato Tsuji

### (業績)「剛直平面炭化水素分子 COPV の開発」

Development of Rigid Planar Hydrocarbon Molecules, COPV



$\pi$  共役系有機分子は、長年に亘る基礎研究の対象となっている重要な物質群である。最近では有機 EL への実用化に見られるように、現在～近未来の科学技術を支える材料としての重要性が増しており、これに伴いさらなる機能性と安定性の向上が求められている。

辻氏は、独自開発の新反応に基づいて、オリゴフェニレンビニレン(OPV)に分子内メチレン架橋が導入された構造を構築する方法論を確立し、これを用いて炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)という新たな物質群の開発に成功した。COPV は、 $\pi$  共役の拡張に理想的な剛直平面構造を有しており、高い機能性や安定性を示すという特長を有する。さらに、従来の有機分子では極低温などの限られた条件下でのみ観測された現象が、COPV を用いると室温でも観測されることも見出すなど、基礎研究から応用に亘る重要な知見を得た。以下、代表的な業績を述べる。

#### 1. 新規分子内環化反応の開発による合成法の確立

OPV の最小単位であるスチルベンを炭素(メチレン)で架橋したインデノインデン(COPV1)は1922年に初めて合成され、剛直平面構造に由来する優れた発光特性等が知られていた。一方で、スチルベンよりも分子長が長い(繰り返し単位が多い)OPV に対しては、合成法の欠如のために、炭素架橋構造の分子は知られていなかった。

同氏は独自に開発したアルキンの分子内カルボリチオ化による環化反応によって、ジリチオインダセン骨格が効率的に構築できることを見出し、この反応を鍵として分子長が異なる一連の COPV $n$  ( $n = 2-6$ )の構築に成功した。上記の COPV1 の合成から90年来の懸案であった、炭素架橋スチルベンよりも長い OPV ファミリーの構築を達成したものと位置づけられる。

#### 2. 分子ワイヤへの応用と、非弾性トンネル効果・室温共鳴トンネル効果の観測

COPV を分子ワイヤとして応用したところ、標記のような効果を観測し、分子ワイヤならびに分子デバイス研究におけるブレイクスルーをもたらした。具体的な成果を2つ以下に記す。

① COPV の片端に電子供与体であるポルフィリンを結合し、他端に電子受容体であるフラーレン C<sub>60</sub> を結合した三元分子を合成し、COPV を介する光誘起電子移動の分光学的観測を行った。その結果、非弾性トンネル効果による超高速化が発現することを見出した。電子移動の理論で予測されていた現象を実験的に実証したものとして評価されている。

② COPV の両端にスルファニル基(-SH)を有する分子を合成し、これを金ナノギャップ電極に結合して単分子電気伝導計測を行ったところ、従来の有機分子では極低温でのみ観測されなかった共鳴トンネル効果が室温でも観測されることを世界で初めて見出した。常温で駆動する分子デバイスの実現を示唆する先駆的な研究成果として注目を集めている。

#### 3. 光機能性と有機レーザー・有機太陽電池への応用

COPV は分子長に応じて紫～橙色の幅広い可視光領域の発光色を示し、常温希薄溶液中の蛍光量子収率は分子長によらず100%という卓越した光機能性を示す。この特性に基づき、有機固体レーザーへの応用を行い、既存材料に比したデバイス特性の顕著な向上を達成した。さらに、分子末端に嵩高い置換基や他の機能性色素を有する COPV 誘導体や、COPV をモノマーユニットとするポリマーなどの様々な新規材料を次々に合成し、有機ELの次世代光源として期待される有機レーザー材料研究において先導的な成果を挙げている。

また、COPV 誘導体を用いることで、色素増感型太陽電池およびペロブスカイト型太陽電池の高効率化を達成したほか、COPV の光捕集アンテナとしての有用性なども報告しており、 $\pi$  共役の拡張に理想的な剛直平面構造をもつ COPV の高い光機能性と幅広い応用的有用性を実証した。

以上のように、辻氏は、新反応の開発によって、炭素架橋オリゴフェニレンビニレン COPV という新物質群を開発し、構造制御によって炭素  $\pi$  共役系の高いポテンシャルを引き出すことに成功するとともに、究極構造が示す物性の解明につながる様々な知見を得た。また、理論で予測されていた現象の実験的な検証や、従来物質では低温下でのみ観測可能であった現象が、剛直平面分子構造を有する COPV では室温でも観測されるようになることを見出した点は特筆に値する。これらの業績は、電子共役系の基礎科学から分子エレクトロニクスおよびフォトニクス応用に至る幅広い分野に波及効果を与え、人類が目指す次世代科学技術および新材料に対する指導原理となる先導的・開拓的な成果として世界的にも高く評価されている。同時に、機能性有機材料の開発における有機合成化学研究の重要性を顕著に示すものである。以上のことから、有機合成化学協会富士フイルム・機能性材料化学賞に値すると認め、ここに選定した次第である。